

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09302014 A**(43) Date of publication of application: **25 . 11 . 97**

(51) Int. Cl.

**C08F 4/642**  
**C08F210/02**  
**/(C08F210/02 , C08F212:08 )**

(21) Application number: **08114858**(22) Date of filing: **09 . 05 . 96**(71) Applicant: **DENKI KAGAKU KOGYO KK**

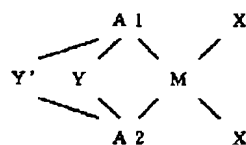
(72) Inventor:  
**OTSU TOSHIKI**  
**ARAI TORU**  
**SUZUKI SHIGERU**  
**OKAMOTO AKIO**

(54) **PRODUCTION OF ETHYLENE/AROMATIC VINYL COMPOUND COPOLYMER** COPYRIGHT: (C)1997,JPO

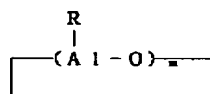
(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an ethylene/aromatic vinyl compound copolymer in catalytic activity higher as compared with that of a conventional transition metal compound catalyst and favorable in the industry by using a specified metallocene compound as the catalyst.

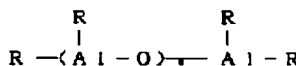
**SOLUTION:** An ethylene/aromatic vinyl compound is produced by using a catalyst being a metallocene compound represented by formula I (wherein  $A_1$  and  $A_2$  are each (substituted) cyclopentadienyl or (substituted) indenyl;  $Y$  and  $Y'$  are each a (substituted) alkylene, a [substituted] silylene or a (substituted) germanylene;  $M$  is a group IV metal;  $X$  and  $X'$  are each H, a halogen, an alkyl, an alkoxy, an aryloxy or an amide] and a promoter comprising an organoaluminum compound [e.g. an aluminoxane represented by formula II or III (wherein  $R$  is a 1-5 C alkyl; and (m) and (n) are each 2-100] and/or a boron compound. The above process is freed from the drawbacks, such as low activity, of a conventional transition metal compound catalyst and is more suitable for industrial production.



I



II



III

5-883213  
 6235855348-7  
 6066709  
 46329479

49698  
 201698

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-302014

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/642	M F G		C 0 8 F 4/642	M F G
210/02	M J R		210/02	M J R
// (C 0 8 F 210/02				
212: 08)				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-114858

(22) 出願日 平成8年(1996)5月9日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 大津 敏昭

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 荒井 亨

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 鈴木 茂

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン-芳香族ビニル化合物共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的はエチレン-芳香族ビニル化合物共重合体製造に関して、従来の遷移金属化合物触媒が有する欠点を克服し、より工業的製造に適する方法を提供することである。

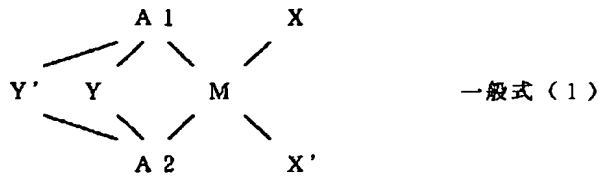
【解決手段】 特定の4族メタロセン化合物と有機アルミニウム化合物及び/またはほう素化合物とを用いて重合触媒することにより、エチレン-芳香族ビニル化合物共重合体を工業化に適する高い活性で製造することができる製造方法を提供する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(1)で示されるメタロセン触媒と有機アルミニウム化合物及び／またはほう素化合物とを用いて重合することを特徴とするエチレンー芳香族ビニル化合物共重合体の製造方法。

## 【化1】



(式中、A1、A2はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基から選ばれた基を表す。Y、Y'はA1とA2を架橋する基であって、それぞれ置換または無置換アルキレン基、置換または無置換シリレン基、置換または無置換ゲルマニリレン基から選ばれた基を表す。Mは周期律表中の4族の金属を表し、X、X'はそれぞれ水素、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミド基から選ばれた基を表す。また、A1とA2、YとY'、XとX'は、それぞれお互いに同一でも異なっても良い。)

【請求項2】 Y、Y'が化学式 $(-Si(CH_3)_2-)$ で表される基であり、Mがジルコニウムであることを特徴とする請求項1記載のエチレンー芳香族ビニル化合物共重合体の製造方法。

【請求項3】 芳香族ビニル化合物が、スチレンであることを特徴とする請求項1または請求項2記載のエチレンー芳香族ビニル化合物共重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンー芳香族ビニル化合物共重合体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、エチレンと芳香族ビニル化合物、例えばスチレンの共重合体は、いわゆる不均一系チーグラナッタ触媒を用いて検討がなされてきた。しかしながら不均一系チーグラナッタ触媒系は、活性が低く、スチレンの含有量が低く、ホモポリマーを多く含み、均一な組成でない等実用的では無い。

【0003】また最近では、特開平6-49132号公報、特開平3-163088号公報、特開平7-53618号公報に、特定の遷移金属化合物からなる触媒と助触媒として有機アルミニウム化合物からなるいわゆる均一系チーグラナッタ触媒系を用いてエチレンースチレン共重合体を製造する方法が記載されている。これらの均一系チーグラナッタ系においては、たとえば特開平6-49132号公報に開示される方法は、単位金属あたりのポリマー収量が低く、多量の有機アルミニウム化

2

合物が必要なことから工業的な製造法とは言えない。同様に、特開平3-163088号公報、特開平7-53618号公報に開示される方法では、多量の有機アルミニウムが必要なのに加え、温和な反応条件下においては目的とするエチレンースチレン共重合体の他に多量のシンジオタクティクポリスチレンを副生することから効率的な製造方法とは言えない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はエチレンー芳香族ビニル化合物共重合体製造に関して、従来の遷移金属化合物触媒が有する欠点を克服し、より工業的に適する方法を提供することである。

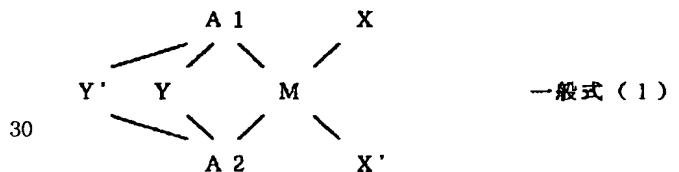
## 【0005】

【課題を解決するための手段】発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の4族メタロセン化合物を触媒とすることにより、エチレンー芳香族ビニル化合物共重合体を工業化に適する高い活性で製造できることを見出し本発明を完成させるに至った。

【0006】以下に本発明を詳細に説明する。なお以下の説明中、Meはメチル基をPhはフェニル基を表す。本発明のエチレンー芳香族ビニル化合物共重合体製造方法は、下記の一般式(1)で示されるメタロセン触媒と助触媒から構成される触媒系を用いて重合することを特徴とする製造方法である。

## 【0007】

## 【化2】



【0008】(式中、A1、A2はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基から選ばれた基を表し、Y、Y'はA1とA2を架橋する基であってそれぞれ置換または無置換アルキレン基、置換または無置換シリレン基、置換または無置換ゲルマニリレン基から選ばれた基を表し、Mは周期律表中の4族の金属を表し、X、X'はそれぞれ水素、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミド基から選ばれた基を表す。)

【0009】ここで、A1、A2は互いに同一であっても異なっても良く、シクロペンタジエニル基または置換シクロペンタジエニル基、インデニル基または置換インデニル基に置換される置換基は、アルキル基、アルケニル基、ハロゲン、アルコキシ基、アルキル化されたシリル基、アルキルアミノ基を示し、これらは互いに環構造をなしていても良い。置換シクロペンタジエニ

ル基の例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、置換または無置換テトラヒドロインデンル基等が挙げられる。

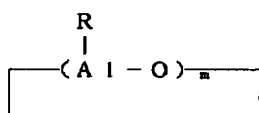
【0010】Y、Y' はA1とA2を架橋する基すなわちA1、A2と結合を有する置換基であり、互いに同一であっても異なっても良い。Y、Y' は、水素またはアルキル基またはアリール基で置換された置換アルキレン基、水素またはアルキルまたはアリール置換シリレン基、置換ゲルマニウムまたは置換ほう素であり、たとえば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CMe}_2-$ 、 $-\text{CPh}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHPh}-$ 、 $-\text{SiH}_2-$ 、 $-\text{SiMe}_2-$ 、 $-\text{SiPh}_2-$ 、 $-\text{GeMe}_2-$ 、 $-\text{BMe}_2-$ 等である。

【0011】X、X' は互いに同一であっても異なっても良い。X、X' は、水素原子、ハロゲン原子、メチル基やエチル基やベンジル基やビストリメチルシリルメチル基等の置換または無置換アルキル基、メトキシ基やイソプロポキシ基等のアルコキシ基、4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基やフェノキシ基等のアリーロキシ基、ビストリメチルシリルアミド基やジメチルアミド基等のアミド基である。

【0012】本発明では、上記の触媒と共に助触媒として有機アルミニウム化合物及び/またはほう素化合物が用いられる。助触媒として用いる有機アルミニウム化合物としては、アルモキサンが好適である。アルモキサンとは、下記の一般式(2)、一般式(3)で表される環状あるいは鎖状化合物である。必要に応じこれら種類の異なるアルモキサンの混合物を用いてもよい。

【0013】

【化3】



一般式(2)

【0014】

【化4】



【0015】(式中Rはそれぞれ独立して炭素数1~5のアルキル基、最も好ましくは炭素数1のメチル基であり、m、nはそれぞれ2~100の整数を表す。) また、これらアルモキサンとアルキルアルミニウム、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド等を併用してもよい。

【0016】助触媒として用いるほう素化合物は、N、N-ジメチルアニリニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリチルテトラ(ペンタフルオロフェ

ニル)ボレート、トリ(ペンタフルオロフェニル)ボレート等である。これらほう素化合物と上記有機アルミニウム化合物を同時に用いても差し支えない。特にほう素化合物を助触媒として用いる場合、重合系内に含まれる水等の重合に悪影響を与える不純物の除去にトリイソブチルアルミニウム等のアルキルアルミニウム化合物を添加することは有効である。

【0017】本発明で用いる芳香族ビニル化合物の例としては、スチレンおよび各種の置換スチレン、例えばp-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-クロロスチレン、o-クロロスチレン等が挙げられ、またジビニルベンゼン等の一分子中に複数個のビニル基を有する化合物等も挙げられるが、好ましくはスチレン、p-メチルスチレンが、特に好ましくはスチレンが好適に用いられる。

【0018】本発明の共重合体を製造するにあたっては、触媒および助触媒をエチレンおよび芳香族ビニル化合物と接触させるが、溶媒を用いずに、液状モノマー中で重合させる方法、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロ置換ベンゼン、クロロ置換トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素の単独または混合溶媒を用いる方法がある。また、必要に応じ、バッチ重合、連続重合、回分式重合、あるいは予備重合等の方法を用いることができる。

【0019】重合温度は-78℃~200℃が適当であり、0℃~160℃が好ましい。重合温度は、-78℃以下では工業的に不利であり、200℃以上では金属錯体である触媒の分解が起こるので適当ではない。

【0020】助触媒として有機アルミニウム化合物を用いる場合には、錯体の金属に対し、アルミニウム原子/錯体金属原子比で0.1~100000、好ましくは1~1000の比で用いられる。0.1より小さい場合は有効に金属錯体を活性化出来ず、100000を超えると経済的に不利となる。

【0021】助触媒としてほう素化合物を用いる場合には、ほう素原子/錯体金属原子比で0.01~100の比で用いられるが、好ましくは0.1~10、特に好ましくは1で用いられる。0.01より小さい場合は有効に金属錯体を活性化出来ず、100を超えると経済的に不利となる。本発明の触媒と助触媒は、重合槽外で混合、調製しても、重合時に槽内で混合してもよい。

【0022】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。また、以下の化学式においてCpはシクロペンタジエニル基、Fluはフルオレニル基、Meはメチル基を表す。

【0023】以下の実施例、比較例で得られたポリマーの分析は次の方法によって実施した。<sup>13</sup>C-NMRスペ

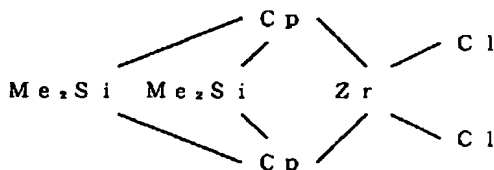
クトルの測定は、日本電子社製 JNM GX-270 または  $\alpha-500$  により、溶媒として重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンを用いて測定を行った。また、ポリマーの解析は、重溶媒中の残存1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンのピークの化学シフトを74.2 ppmに設定して各ピークの化学シフトを求めて行った。ポリマー中のスチレン含量の決定は、 $^1\text{H-NMR}$ で行い、機器は日本電子社製 JNM GX-270 または  $\alpha-500$  を使用し、溶媒として重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンを用い、フェニル基プロトン由来のピークとアルキル基由来のプロトンピークの強度比較で行った。ポリマーの分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により、THFを溶媒とし、東ソー社製 HLC-8020 を用いて標準ポリスチレン換算の重量平均分子量を求めた。

#### 【0024】実施例1

（触媒の製造法）下記の化5で示される  $\{((\text{CH}_3)_2\text{Si})_2\text{Cp}_2\}\text{ZrCl}_2$  を、Organometallics、13巻、1994年、1688ページに記載の方法に準じて合成した。 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルにより化合物を同定した。

#### 【0025】

#### 【化5】



【0026】（重合）エチレン置換された容量120mlのオートクレープに、スチレン10ml、メチルアルモキサン（東ソーアクゾ社製、MMAO-3A）をAl原子基準で14mmol仕込み、トルエン16mlに溶\*

\* 解した上記の  $\{((\text{CH}_3)_2\text{Si})_2\text{Cp}_2\}\text{ZrCl}_2$

23  $\mu\text{mol}$  を添加し、直ちにエチレンで昇圧し、以降エチレンを5気圧に保ちながら、50℃で1時間反応させた。反応終了後エチレンを放圧し、内容液を大過剰の塩酸/メタノール混合液中に投入し、ポリマーを回収した。ポリマーを60℃、10時間減圧下で乾燥したところ、6.2gのポリマーを得た。ポリマー中のスチレン含量は19%であった。

#### 【0027】比較例1

錯体として下記の化6で示される  $\{\text{Flu-CMe}_2\text{-Cp}\}\text{ZrCl}_2$  を23  $\mu\text{mol}$ 、メチルアルモキサンをAl原子基準で14mmol用いた以外は実施例1と同様に重合操作を行ったところ、1.0gの白色ポリマーを得た。

#### 【0028】

#### 【化6】



【0029】実施例1で得られたポリマーは、図1に示されるようにスチレン-エチレン共重合に由来する25 ppm付近、27 ppm付近、37 ppm付近および46 ppm付近のピークが観察されるが、ヘッドテイルのスチレン連鎖に由来する41 ppm付近のピークは観察されないことから、ヘッドテイルのスチレン連鎖を有しないエチレン-スチレンランダム共重合体であることが確認された。また、本発明の触媒を用いない比較例1に比べて、実施例1は極めて高い活性でエチレン-スチレン共重合体を生成出来ることが確認された。以上の試験、分析結果をまとめ、表1に記載した。

#### 【0030】

#### 【表1】

	実施例1	比較例1
ポリマー収量, g	6.2	1.0
重合活性, g/mol・hr	$1.3 \times 10^5$	$4.3 \times 10^4$
St含量, mol%	19	20
重量平均分子量 (Mw)	$1.2 \times 10^4$	$1.0 \times 10^5$
ポリマー	Et-St共重合体	Et-St共重合体

#### 【0031】

【発明の効果】本発明により、特定のメタロセン化合物

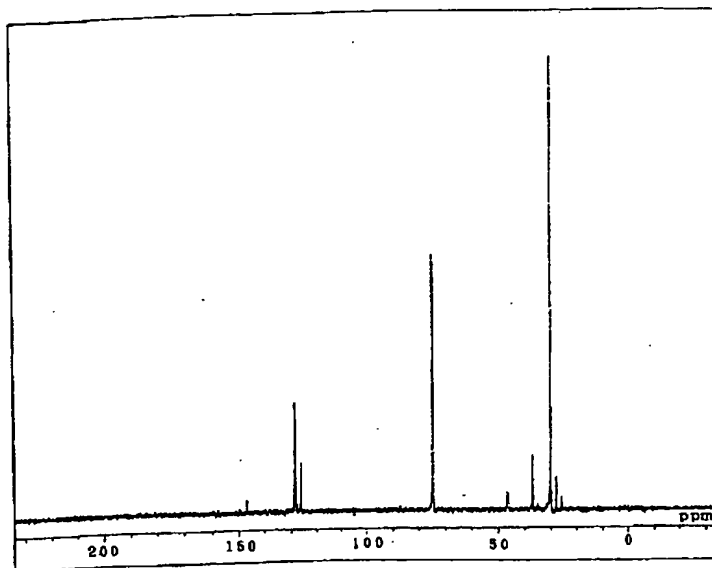
を触媒とすることにより、エチレン-芳香族ビニル化合物共重合体のみを、従来の方法に比べ、工業化に適する高い活性で製造できる。

【図面の簡単な説明】

\* 【図1】 実施例1で得られたヘッド-テイルのスチレン連鎖を有しないエチレン-スチレンランダム共重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル。

\*

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 岡本 彰夫

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化 30  
学工業株式会社総合研究所内